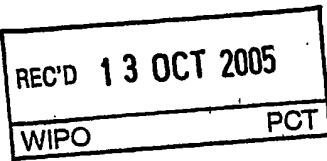


特許協力条約

PCT

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

（法第12条、法施行規則第56条）
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 JHTK-91-PCT	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP2004/012726	国際出願日 (日.月.年) 02.09.2004	優先日 (日.月.年) 05.09.2003
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. ⁷ H01M4/58, 4/02, 4/04, 10/40		
出願人（氏名又は名称） 日立化成工業株式会社		

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。
法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 5 ページからなる。

3. この報告には次の附属物件も添付されている。
a. 附属書類は全部で 5 ページである。
 補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面の用紙（PCT規則70.16及び実施細則第607号参照）
 第I欄4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙

b. 電子媒体は全部で _____ (電子媒体の種類、数を示す)。
 配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するデータベースを含む。（実施細則第802号参照）

4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

第I欄 国際予備審査報告の基礎
 第II欄 優先権
 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 第IV欄 発明の単一性の欠如
 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 第VI欄 ある種の引用文献
 第VII欄 国際出願の不備
 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 28.06.2005	国際予備審査報告を作成した日 29.09.2005
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 植 前 充 司 電話番号 03-3581-1101 内線 3477
	4X 9445

第I欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

この報告は、_____語による翻訳文を基礎とした。
それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。
 PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査
 PCT規則12.4にいう国際公開
 PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。（法第6条（PCT14条）の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。）

出願時の国際出願書類

明細書

第1-12, 14-18 _____ ページ、出願時に提出されたもの
 第13 _____ ページ*、28.06.2005 付けて国際予備審査機関が受理したもの
 第 _____ ページ*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

請求の範囲

第1-7 _____ 項、出願時に提出されたもの
 第 _____ 項*、PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 第 _____ 項*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの
 第 _____ 項*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

図面

第1 _____ ページ/図、出願時に提出されたもの
 第 _____ ページ/図*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの
 第 _____ ページ/図*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. 補正により、下記の書類が削除された。

明細書 第 _____ ページ
 請求の範囲 第 _____ 項
 図面 第 _____ ページ/図
 配列表（具体的に記載すること） _____
 配列表に関するテーブル（具体的に記載すること） _____

4. この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。（PCT規則70.2(c)）

明細書 第3, 6, 7 _____ ページ
 請求の範囲 第2 _____ 項
 図面 第 _____ ページ/図
 配列表（具体的に記載すること） _____
 配列表に関するテーブル（具体的に記載すること） _____

* 4. に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、
それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲 1-4	有
	請求の範囲 5-7	無
進歩性 (I S)	請求の範囲 1-4	有
	請求の範囲 5-7	無
産業上の利用可能性 (I A)	請求の範囲 1-7	有
	請求の範囲	無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

[文献一覧] 下記の文献は何れも国際調査報告の際に引用した文献である。

1. JP 2000-203818 A, (日立化成工業株式会社), 2000.07.25
請求項1—10、発明の詳細な説明全般 (ファミリーなし)
2. JP 10-236809 A, (日立化成工業株式会社), 1998.09.08,
請求項1—12、発明の詳細な説明全般 & EP 918040 A1 & EP 1220349 A1
& US 2001/33822 A1 & US 2002/6376 A1 & WO 98/06679 A1
3. JP 2002-222650 A, (日立化成工業株式会社), 2002.08.09
請求項1—9、発明の詳細な説明全般
& EP 1361194 A1 & WO 2002/59040 A1 & US 2004/115117 A1
4. JP 5-307977 A, (三菱油化株式会社), 1993.11.19, 請求項1, 2 (ファミリーなし)

[説明]

請求の範囲第1-4項は、上記の何れの文献の記載からも、新規性・進歩性を否定されない。何れの文献においても、黒鉛粒子の表面上に形成された炭素層の比率を規定することによる明細書記載の効果について、何ら記載も示唆もされていない。

請求の範囲第5-7項は、上記文献1の記載から新規性・進歩性を有さない。文献1の発明の詳細な説明及び実施例には、本願の請求の範囲第5項で規定する工程により非水電解液二次電池用負極材料を製造すること、さらに、これら炭素材料を負極に用いること、電池を作成することも記載されている。

第VI欄 ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則 70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日.月.年)	出願日 (日.月.年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日.月.年)
JP 2003-272625 A (E, A)	(26.09.2003)	(15.03.2002)	
JP 2004-95426 A (E, A)	(25.03.2004)	(02.09.2002)	

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則 70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日.月.年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日.月.年)

補充欄

いずれかの欄の大きさが足りない場合

第 I 棚の続き

この報告は、次に示すように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出席時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかつたものとして作成した。

しかしながら、まず、本願の出願時における明細書を精査するに、「R=I1350/I11580」で規定する点については何ら記載も示唆もされておらず、全体を通して「R=I11580/I1350」によるピーク比でもって記載されている。また、技術的に検討するに、I11580、I1350は、それぞれラマンスペクトルにおける特定のエネルギー範囲のピーク強度を示すものであるから、2つのピーク強度比の取り方におけるどちらを基準とするかは必要に応じて選択しうるものである。この点について前述のとおり、出願人は文献3や4における記載を根拠に誤記であると結論づけているが、文献3や4における記載はその文献が、2つの強度比をそのように取り扱ったということを示すにすぎず、本願明細書に記載された内容を根拠づけるものではない。

書に記載された内容を根拠づけるものではありません。
また、「R=I1580/I1350」という比が、当該技術分野においてあり得ないものであるともいえない
から（例えば特開2003-272624号公報において、同じピーク比を採用している）、当該
補正是、新規な事項を追加するものであり、出願時における開示の範囲を超えてされたものである
と認められる。

[0008] (1)複数の扁平状の黒鉛質微粒子が互いに非平行に集合或いは結合してなる塊状構造で、アスペクト比が5以下で、かつ細孔容積が $10\sim10^5\text{nm}^3$ の範囲で $400\sim2000\text{cm}^3/\text{kg}$ である黒鉛質粒子と、前記黒鉛質粒子の表面上に形成された炭素層と、を備え、前記黒鉛質粒子に対する前記炭素層の比率(重量比)が $0.001\sim0.01$ であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極材。

[0009] (2)平均粒子径(50%D)が $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が 1.0 以上 3.0 以下、真比重が 2.22 以上、かさ密度が $780\text{kg}/\text{m}^3$ 以上 $1000\text{kg}/\text{m}^3$ 以下、 BET法で測定される比表面積が $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、波長 5145\AA のアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $R=I_{1350}/I_{1580}$ (I_{1580} はラマンスペクトルにおいて、 $1580\sim1620\text{cm}^{-1}$ の範囲のピークP1の強度、 I_{1350} は $1350\sim1370\text{cm}^{-1}$ の範囲のピークP2の強度)で示されるR値が 0.2 未満であることを特徴とする上記(1)記載の非水電解液二次電池用負極材。

[0010] (3)下記の条件で測定されたスラリーの粘度が $0.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $4.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることを特徴とする上記(1)或いは(2)記載の非水電解液二次電池用負極材。

1)スラリー調製条件

バインダ/(バインダ+負極材)= 0.10 (重量比)

(バインダ+負極材)/(バインダ+負極材+溶剤)= 0.45 (重量比)

バインダ:ポリ弗化ビニリデン(固有粘度 $1.1\text{dl}/\text{g}$)

溶剤:N-メチル-2-ピロリドン

2)粘度測定条件

せん断速度: 4.0sec^{-1} 、温度: 25°C

[0011] (4)33MPaの圧力印加時のかさ密度(D1)が $1850\text{kg}/\text{m}^3$ 以上であり、下式で表される圧力解除時のかさ密度の変化率が 0.3 以下であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の非水電解液二次電池用負極材。

圧力解除時のかさ密度変化率= $\{D_2-D_3\}/D_2$

D2:圧力 97MPa 印加時かさ密度、D3:圧力解除時かさ密度

[0012] (5)熱可塑性高分子化合物とこれを溶解する溶媒の混合溶液に、複数の扁平状の黒鉛質微粒子が互いに非平行に集合或いは結合してなる塊状構造で、アスペクト比

0°C以上であることがさらに好ましい。黒鉛化の温度が2000°C未満では、黒鉛の結晶の発達が悪くなると共に、黒鉛化触媒が作製した黒鉛質粒子に残存し易くなり、いずれの場合も充放電容量が低下する傾向がある。次に、得られた黒鉛化物を粉碎する。黒鉛化物の粉碎方法については特に制限を設けないが、ジェットミル、振動ミル、ピンミル、ハンマーミル等の既知の方法を用いることができる。粉碎後の平均粒子径(メディアン径)は10~50 μm とすることが好ましい。

[0021] また、本発明の非水電解液二次電池用負極材は、平均粒子径が10 μm 以上50 μm 以下、アスペクト比が5以下、真比重が2.22以上、かさ密度が780kg/m³以上1000kg/m³以下、BET法で測定される比表面積が2.0m²/g以上5.0m²/g以下であり、波長5145Åのアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $R=I_{1350}/I_{1580}$ (I_{1580} はラマンスペクトルにおいて、1580~1620cm⁻¹の範囲のピークP1の強度、 I_{1350} は1350~1370cm⁻¹の範囲のピークP2の強度)で示されるR値が0.2未満であることを特徴とする。

[0022] 平均粒子径は、レーザー回折粒度分布測定装置を用い50%Dとして測定される。平均粒子径が10 μm 未満の場合、比表面積が大きくなり初回充放電効率が低下する傾向がある。一方、平均粒子径が50 μm を越える場合、電極面に凸凹が発生しやすくなり、電池の短絡の原因となることがある。

[0023] アスペクト比は、黒鉛質粒子のSEM写真より任意に抽出された100個の粒子の長径、短径を測定し、下式に従って求められた値の平均値である。アスペクト比が5を越える場合、電極とした時粒子が集電体面方向に配向しやすくなり、サイクル性、放電負荷特性が低下する傾向にある。

$$\text{アスペクト比} = (\text{長径}) / (\text{短径})$$

[0024] 真比重が2.22未満の場合、放電容量が低下する傾向がある。

[0025] かさ密度は黒鉛質粒子を容器に入れ、粒子容積が変化しなくなるまでタップを繰り返して測定されたものをいう。かさ密度が780kg/m³未満の黒鉛質粒子を用いて負極を作製した場合、電極塗工性が悪化、初回不可逆容量が増加する傾向がある。一方、かさ密度が1000kg/m³を越える場合、被覆炭素量が一般に過剰であり、放電容量が低下、初回不可逆容量が増加、電極密着性が低下する傾向がある。

[0026] 比表面積は液体窒素温度での窒素吸着量を測定し、BET法に従って算出される。

比表面積が $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合、被覆炭素量が一般に過剰であり、放電容量が低下、初回不可逆容量が増加、電極密着性が低下する傾向がある。一方、比表面積が $5.0\text{m}^2/\text{g}$ を越えることは被覆炭素が何らかの原因で多孔質化した場合に見られ、初回不可逆容量が増加する傾向があり、好ましくない。

[0027] 波長 5145\AA のアルゴンレーザー光を用いて測定されたラマンスペクトル中、 $1580\text{~}1620\text{cm}^{-1}$ の範囲のピークP1は高結晶性炭素、 $1350\text{~}1370\text{cm}^{-1}$ の範囲のピークP2は低結晶性炭素に対応する。本発明においてこれらのピーク高さの比($R=P_2/P_1$)は 0.2 未満であることが好ましい。 R 値が 0.2 を越える場合、被覆炭素量が過剰であり、放電容量が低下、初回不可逆容量が増加、電極密着性が低下する傾向がある。

[0028] また、本発明の非水電解液二次電池用負極材は、当負極材を用い下記の条件で測定されたスラリーのせん断速度 4sec^{-1} 、 25°C での粘度が $0.5\text{~}4.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とする。

バインダ/(負極材+バインダ) = 0.1(重量比)

バインダ:ポリ弗化ビニリデン、溶剤:N-メチル-2-ピロリドン

スラリー中、全固形分濃度 = 45重量%

[0029] ポリ弗化ビニリデンは固有粘度が 1.1dl/g のものを用いる。このようなポリ弗化ビニリデンは呉羽化学(株) #1120としてN-メチル-2-ピロリドン溶液として入手可能である。スラリーは秤量した黒鉛質粒子、ポリ弗化ビニリデン及びN-メチル-2-ピロリドンを乳鉢中で混練して作製される。ペースト粘度は 25°C で測定され、測定装置としては、例えばBROOKFIELD製、MODEL DV-IIIが使用できる。上記条件で測定されたスラリー粘度が $4.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ を超える場合は被覆炭素量が少ない場合に見られ、充電負荷特性の向上が不十分となる。また、塗工に適した粘度とするための溶媒量が大きくなるため、溶媒コストが大きくなる、電極の乾燥工程に大きなエネルギー及び時間がかかる等の問題が生ずる。一方、上記条件で測定されたペースト粘度が $0.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 未満となるような場合は被覆炭素量が過剰の場合に見られ、放電容量の低下、初回不可逆容量の増加、電極密着性の低下等の問題が生じやすくなる。

表1 原料黒鉛質粒子の物性値

項目	測定値
平均粒子径 (μm)	20.3
アスペクト比	1.8
真比重	2.24
かさ密度 (kg/m^3)	750
面間隔 (d_{002}) (nm)	0.335
比表面積 (m^2/g)	3.5
細孔容積 (cm^3/kg)	860
ラマンスペクトルピーク強度比 (11350/11580)	0.09
スラリー粘度 (Pa·s)	3.56

[0057] (実施例1~4)

コールタールピッチ(軟化点98°C、炭化率50%)12g(実施例1)、6g(実施例2)、3.6g(実施例3)、1.2g(実施例4)を溶解したテトラヒドロフラン溶液900gを凝縮器を取り付けたフラスコに入れ、これに表1に示した黒鉛質粒子600gを添加した。攪拌しながらウォーターバスにて沸点に加熱し、一時間、混合した。次いで黒鉛質粒子を含む溶液をロータリーエバポレータに移し、テトラヒドロフランを除去、さらに真空乾燥機を用いて100°Cで1時間、乾燥してコールタールピッチ被覆黒鉛質粒子を得た。得られたコールタールピッチ被覆黒鉛質粒子を窒素流通下、20°C/hの昇温速度で1300°Cまで昇温し、1時間保持して炭素被覆黒鉛質粒子とした。得られた炭素被覆黒鉛質粒子をカッターミルで解碎、250meshの標準篩を通して、負極材試料とした。コールタールピッチ単独を窒素気流中、20°C/hで1300°Cまで昇温、1時間保持した場合の炭化率は49%であった。この値及びコールタールピッチ被覆量より各実施例での表層炭素率を計算したところ、それぞれ0.01(実施例1)、0.005(実施例2)、0.003(実施例3)、0.001(実施例4)であった。得られた各実施例の負極材試料の特性を表2に示す。

[0058] (比較例1~3)

比較例1として、表1に示した黒鉛質粒子を負極材試料とした。また、比較例2及び3として、コールタールピッチ添加量をそれぞれ36g、0.6gとし、以下、実施例1と同

請求の範囲

[1] 複数の扁平状の黒鉛質微粒子が互いに非平行に集合或いは結合してなる塊状構造で、アスペクト比が5以下で、かつ細孔容積が $10\sim10^5\text{nm}^3$ の範囲で $400\sim2000\text{cm}^3/\text{kg}$ である黒鉛質粒子と、
前記黒鉛質粒子の表面上に形成された炭素層と、
を備え、前記黒鉛質粒子に対する前記炭素層の比率(重量比)が $0.001\sim0.01$ であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極材。

[2] (補正後) 平均粒子径(50%D)が $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が5以下、真比重が2.22以上、かさ密度が $780\text{kg}/\text{m}^3$ 以上 $1000\text{kg}/\text{m}^3$ 以下、BET法で測定される比表面積が $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下、および波長 5145\AA のアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $R=I_{1350}/I_{1580}$ (I_{1580} はラマンスペクトルにおいて、 $1580\sim1620\text{cm}^{-1}$ の範囲のピークP1の強度、 I_{1350} は $1350\sim1370\text{cm}^{-1}$ の範囲のピークP2の強度)で示されるR値が0.2未満、であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池用負極材。

[3] 下記の条件で測定されたスラリーの粘度が $0.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $4.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解液二次電池用負極材。

1) スラリー調製条件
バインダ/(バインダ+負極材)=0.10(重量比)
(バインダ+負極材)/(バインダ+負極材+溶剤)=0.45(重量比)
バインダ:ポリ弗化ビニリデン(固有粘度 1.1dl/g)
溶剤:N-メチル-2-ピロリドン

2) 粘度測定条件
せん断速度: 4.0sec^{-1} 、温度: 25°C

[4] 33MPaの圧力印加時のかさ密度(D1)が $1850\text{kg}/\text{m}^3$ 以上であり、下式で表される圧力解除時のかさ密度の変化率が0.3以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の非水電解液二次電池用負極材。
圧力解除時のかさ密度変化率= $\{D_2-D_3\}/D_2$
D2:圧力97MPa印可時かさ密度